

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-168009

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月12日

H 01 F 7/02  
B 22 F 3/24  
C 23 C 18/02  
30/00  
H 01 F 41/02

102

Z-7185-5E  
Z-7511-4K  
7128-4K  
A-7141-4K  
G-8323-5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 永久磁石及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-311432

⑰ 出 願 昭61(1986)12月30日

⑱ 発 明 者 相 川 豊 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内  
⑲ 発 明 者 龍 野 哲 男 東京都台東区上野1丁目2番12号 太陽誘電株式会社内  
⑳ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野1丁目2番12号  
㉑ 代 理 人 弁理士 高野 則次

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

永久磁石及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) Nd-Fe-B系磁石の表面に、Nd、Fe、B及びOの内の少なくとも1種の元素とTiとを含む化合物被膜を設けたことを特徴とする永久磁石。

(2) Nd-Fe-B系磁石の表面に、有機チタンを付着させ、しかる後、不活性雰囲気中で熱処理することを特徴とする永久磁石の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、Nd-Fe-B系の永久磁石及びその製造方法に関し、更に詳細には、永久磁石の錆の防止に関する。

## 〔従来の技術〕

Nd(ネオジム)-Fe(鉄)-B(ホウ素)系磁石は、高い最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を有するが、磁石表面が酸化されて錆を発生しやすいという欠点を有する。この欠点を解決するために、

Nd-Fe-B系磁石の表面に、塗装層、金属メッキ層あるいは金属蒸着層を設けることが例えば実開昭61-177408号公報に開示されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、前記公開公報に開示されているように、磁石表面に、Al、Si、Ti、V、Cr、Ni、Cu、Zn、Zr、Nd、Mo、Sn等の金属被膜を設けると、確かに錆発生がある程度抑制されるが、十分な錆防止効果を得ることができず、且つ磁石の酸化が内部に進み、磁気特性の経時劣化が生じる。

そこで、本発明の目的は、酸化しにくい永久磁石及びその製造方法を提供することにある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決し、上記目的を達成するための本発明の第1番目の発明は、Nd-Fe-B系磁石の表面に、Nd(ネオジム)、Fe(鉄)、B(ホウ素)、O(酸素)の内の少なくとも1種の元素とTi(チタン)とを含む化合物被膜を設けたことを特徴とする永久磁石に係わるものである。なお、本願発明におけるNd-Fe-B系磁石は、少なく

ともNd、Fe、Bを含む磁石を意味し、Nd、Fe、B以外の物質を含むことができる。従つて、本願発明のNd-Fe-B系磁石には、Nd、Fe、Bのみから成る磁石は勿論のこと、Nd、Fe、Bの他に、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)及びTb(テレビウム)の内の少なくとも1種の希土類元素(R)を含むNd-R-Fe-B磁石、Nd、Fe、Bの他に、Al(アルミニウム)、Ti(チタン)、V(バナジウム)、Cr(クロム)、Mn(マンガン)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Zr(ジルコニウム)、Nb(ニオブ)、Mo(モリブデン)、Ta(タンタル)、及びW(タングステン)の内の少なくとも1種の金属元素(M)を含むNd-Fe-M-B磁石、Nd、Fe、Bの他に上記希土類元素Rと上記金属元素Mとの両方を含むNd-R-Fe-M-B磁石、及び必要に応じて更に別の物質を添加した磁石も含まれる。

本願の第2番目の発明は、永久磁石の製造方法に係わり、Nd-Fe-B系磁石の表面に、有機チ

タンを付着させ、しかる後、不活性雰囲気中で熱処理することを特徴とするものである。

#### 【作用】

上記発明の永久磁石における化合物被膜は、磁石内部に酸化が進行することを抑制する作用を有する。上記製造方法の発明における有機チタンは、熱処理によつて分解し、チタンを含む化合物被膜を形成する。化合物被膜の詳細は、完全に明らかになつていないが、磁石を構成する元素であるNd、Fe、B及び有機チタン中又は雰囲気中の酸素(O)の内の少なくとも1種の元素とTi(チタン)との化合物であるところの、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_6$ 、 $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{TiO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{TiO}_8$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ 、 $\text{FeTi}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ti}_2\text{B}$ 、 $\text{TiB}$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{B}_3$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の内の1種又は複数種であるものと思われる。なお、Nd-Fe-B系にCo(コバルト)が含まれている場合には、 $\text{Co}_2$ 、 $\text{TiO}_4$ 、 $\text{CoTi}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CoTi}_4\text{O}$ 、 $\text{CoTiO}_3$ 、 $\text{CoTi}$ 、 $\text{Co}_2\text{Ti}$ 等が含まれ、Nd-Fe-B系にDyが含まれて

いる場合には、 $\text{Dy}_2\text{TiO}_7$ 、 $\text{Dy}_2\text{TiO}_8$ 等が含まれるものと思われる。

#### 【実施例】

次に、本発明の実施例(比較例も含む)に係わる永久磁石及びその製造方法を説明する。

#### (実施例1)

本発明に従う実施例1の永久磁石を次の(1)~(3)の工程で製造した。

(1) モル%で示す組成式 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ の合金粉末が得られるようにNd(ネオジウム)33.03 wt%、Fe(鉄)65.65 wt%、B(ホウ素)1.32 wt%からなる原料を用意した。

(2) 上記原料を $10^{-5}$  torr以下の真空中で高周波溶解し、水冷銅鑄型にて鑄造し、インゴットを作成した。

(3) 得られたインゴットをスタンプミルにより $\text{N}_2$ ガス雰囲気中で平均粒径5 mm程度に解砕し、さらに同じく $\text{N}_2$ ガス雰囲気中でデイスミルにより0.1~1.0 mmに粗粉砕して、合金粉末を得た。

(4) 合金粉末を $\text{N}_2$ ガス雰囲気中でジェットミル

により平均粒径4  $\mu\text{m}$ になるように微粉砕し、得られた粉末を速やかにトルエン中に浸漬した。

(5) 2 ton/ $\text{cm}^2$ の圧力で15 kOeの磁場中成形により、10×10×12 mmの直方体形状の成形体を得た。

(6) 該成形体を、Nd-Fe-B系グッターを満たしたステンレス製サヤ中に埋め込み、該サヤを石英管に封入した。

(7) 該石英管を予め $10^{-5}$  torr以下の真空中にした後、焼成炉内に挿入し、該真空中度を保持した状態で10℃/minで1120℃まで昇温した。

(8) 1120℃付近よりArガスを通気させ、1120℃を1時間保持したのち、Arガス雰囲気中でサヤごと急冷した。

(9) サヤが室温まで冷えた時点でサヤと共に焼結体を取り出し、Arガスを通気させた状態の炉に入れ、約900℃まで10℃/minで昇温し、900℃を1時間保持した後、Arガス雰囲気中でサヤごと急冷した。

(10) 得られた焼結体を5×5×5 mmの形状に

研磨し、アセトン洗浄して該焼結体(磁石)の表面の油脂を取り除いた。

(11) 得られた焼結体(磁石)を有機チタン(チタンテトライソプロポキシド; $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、和光純薬製)を3wt%含有するエタノール溶液中に5分間浸漬し、焼結体に有機チタンを付着させた。

(12) 有機チタンを付着させた焼結体を $\text{N}_2$ ガスを通気させた炉内で120℃で0.5時間乾燥させた。

(13) 有機チタン付着の焼結体をArガスを通気させた状態の炉にサヤを伴なつて入れ、約900℃まで10℃/minで昇温し、900℃を1時間保持した後、Arガス雰囲気中でサヤと共に急冷して実施例1の試料(磁石)とした。なお、Arガス雰囲気は、高純度アルゴンガスを使用して作った。この高純度アルゴンガスは、酸素を1~2ppm程度含む。また、炉をシールするゴムパッキン等から空気が炉内に入り込み、Arガス雰囲気には、100ppm程度の酸素が含まれる。この工程で有機チタンを付着させた焼結体を高温加熱すると、

つ実施例1の工程(11)でのエタノールに対する有機チタンの量を1.0wt%に変更した他は、実施例1と全く同一の方法で永久磁石を作り、その特性を同一な方法で測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例3)

エタノールに対する有機チタンの量を1.5wt%に変更した他は、実施例2と同一な方法で永久磁石を作り、その特性を同一方法で測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例4)

エタノールに対する有機チタンの量を3.0wt%に変更した他は、実施例2と同一な方法で永久磁石を作り、その特性を同一方法で測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例5)

エタノールに対する有機チタンの量を10.0wt%に変更した他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を同一方法で測定したところ、表に示す結果が得られた。

図面に示すように磁石焼結体(11)の全表面にチタンを含む化合物被膜(12)が形成される。焼結体(11)は、Nd-Fe-Bから成り、化合物被膜(12)はNd、Fe、B、Oの内の少なくとも1種の元素とTiとから成る。

上記(11)~(13)の工程で作製した永久磁石の銷、残留磁束密度Br(kG)、固有保磁力Hci(kOe)、最大エネルギー積(BH<sub>max</sub>)(MGOe)の初期値及びこれ等の経時変化を求めたところ、表に示す結果が得られた。なお、表における銷の量は、単位表面積当りの量であり、mg/cm<sup>2</sup>の単位で示されている。Br、Hci、(BH)<sub>max</sub>の測定時の温度は25℃である。Br、Hci、(BH)<sub>max</sub>は劣化率(減少率)で示されている。経時変化を調べるための雰囲気は、温度60℃、湿度90%とした。経時変化の測定時点は、1時間、6時間、24時間、200時間、500時間、1000時間の経過時点である。

#### (実施例2)

実施例1の900℃の熱処理工程(9)を省き、且

#### (実施例6)

エタノールで希釈しない有機チタン溶液に焼結体を浸漬するように変更した他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例7)

実施例2における有機チタンを付着させた焼結体の熱処理の温度(実施例1の工程(13)の温度)を約700℃に変更した他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例8)

有機チタンを付着させた焼結体の熱処理温度を約800℃に変更した他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

#### (実施例9)

有機チタンの種類をテトラステアリルチタネート $\text{Ti}(\text{OC}_{17}\text{H}_{35})_4$ (三菱瓦斯化学製)とし、これを3.0wt%含むトルエン溶液中に焼結体を浸漬す

るように変更した他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(実施例10)

モル%で示す組成式  $Nd_{12.5} Dy_{1.5} Fe_{77} B_8$  の合金粉末を得るために  $Nd$  29.6 wt%、 $Dy$  3.7 wt%、 $Fe$  65.4 wt%、 $B$  1.3 wt% の原料を使用する他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(実施例11)

モル%で示す組成式  $Nd_{15} Fe_{57} Co_{20} B_8$  の合金粉末が得られるように  $Nd$  32.7 wt%、 $Fe$  48.1 wt%、 $Co$  17.8 wt%、 $B$  1.3 wt% からなる原料を使用する他は、実施例2と同一方法で永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例1)

実施例1におけるチタンを含む化合物被膜形成工程(1)(2)(3)を省き、且つ(4)の工程におけるアセトン洗浄も省いて永久磁石(比較試料1)を作り、その

(比較例4)

実施例1におけるチタンを含む化合物被膜形成工程(1)(2)(3)の代りに、水に亜鉛 4.6 g/リットル、 $P_2O_5$  17.5 g/リットルを加えた溶液中に磁石焼結体を5分間浸漬した後取り出し、 $N_2$  ガスを通気させた炉内で120℃で0.5時間乾燥し、リン酸亜鉛処理の永久磁石(比較試料4)を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例5)

実施例1におけるチタンを含む化合物被膜形成工程(1)(2)(3)の代りに、磁石焼結体の表面にP.V.D(物理的蒸着)法でTi被膜を形成した比較試料5を得、この特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例6)

実施例1における有機チタン付着焼結体の900℃の熱処理工程(3)を省いて、有機チタンは付着しているが、チタンを含む化合物被膜が生じていない磁石(比較試料6)を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例2)

実施例1におけるチタンを含む化合物被膜形成工程(1)(2)(3)の代りに、水に硫酸ニッケル 300 g/リットル、塩化ニッケル 45 g/リットル、ホウ酸 35 g/リットル、加えた溶液を50℃に保温し、焼結体を浸漬して2 A/cm<sup>2</sup>の電流密度で5分間Ni電気メッキ処理した後、 $N_2$  ガスを通気させた炉内で120℃で0.5時間乾燥し、磁石焼結体の表面にニッケルメッキ層を有する永久磁石(比較試料2)を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例3)

実施例1におけるチタンを含む化合物被膜形成工程(1)(2)(3)の代りに、エポキシ系樹脂にエタノールを30 wt%添加し、磁石焼結体を浸漬した後取り出し、 $N_2$  ガスを通気させた炉内で120℃で0.5時間乾燥し、エポキシ樹脂被覆の永久磁石(比較試料3)を得、この特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例7)

比較例1における合金粉末のモル%組成式を  $Nd_{12.5} Dy_{1.5} Fe_{77} B_8$  に変更した他は、比較例1と同様に防錆処理なしの永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

(比較例8)

比較例1における合金粉末のモル%組成式を  $Nd_{15} Fe_{57} Co_{20} B_8$  に変更した他は、比較例1と同様に防錆処理しない永久磁石を作り、その特性を測定したところ、表に示す結果が得られた。

表 (続き)

特性	初期値	経時変化				
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr
実施例7	銅	0	0.2	0.5	1.1	2.0
	Br	12.3	0	0.1	0.2	0.5
	Hcl	8.2	0	0	0	0.1
	(BH)max	35.1	0	0.1	0.2	0.5
実施例8	銅	0	0	0.3	0.7	1.3
	Br	12.2	0	0	0.1	0.3
	Hcl	7.9	0	0	0.1	0.1
	(BH)max	34.3	0	0.1	0.3	0.6
実施例9	銅	0	0	0	0	0.1
	Br	12.2	0	0	0	0
	Hcl	7.5	0	0	0	0
	(BH)max	34.2	0	0	0	0

表

特性	初期値	経時変化				
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr
実施例1	銅	0	0	0	0	0
	Br	11.1	0	0	0	0
	Hcl	5.5	0	0	0	0
	(BH)max	21.5	0	0	0	0
実施例2	銅	0	0	0.1	0.2	0.4
	Br	12.1	0	0.05	0.07	0.12
	Hcl	7.6	0	0	0	0.10
	(BH)max	33.6	0	0.1	0.15	0.25
実施例3	銅	0	0	0	0	0.1
	Br	12.2	0	0	0	0.10
	Hcl	7.8	0	0	0	0.10
	(BH)max	34.2	0	0	0	0.20

表 (続き)

特性	初期値	経時変化				
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr
実施例10	銅	0	0	0	0	0
	Br	11.8	0	0	0	0
	Hcl	14.1	0	0	0	0
	(BH)max	33.6	0	0	0	0
実施例11	銅	0	0	0	0	0
	Br	12.2	0	0	0	0
	Hcl	7.1	0	0	0	0
	(BH)max	33.4	0	0	0	0
比較例1	銅	0.5	2.1	2.9	4.4	5.1
	Br	12.2	0	0.02	0.10	0.20
	Hcl	7.7	0	0	0	0.10
	(BH)max	34.7	0	0.05	0.20	0.40

表 (続き)

特性	初期値	経時変化				
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr
実施例4	銅	0	0	0	0	0
	Br	12.2	0	0	0	0
	Hcl	7.9	0	0	0	0
	(BH)max	34.7	0	0	0	0
実施例5	銅	0	0	0	0	0.2
	Br	12.2	0	0	0	0
	Hcl	7.8	0	0	0	0
	(BH)max	34.2	0	0	0	0
実施例6	銅	0	0	0	0	0.1
	Br	12.3	0	0	0	0
	Hcl	8.1	0	0	0	0
	(BH)max	34.7	0	0	0	0

表 (続き)

特性	初期値	経時変化						
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr	1000 hr	
比較例 2	銅	0	0	0.2	0.4	0.8	1.2	
	Br	11.9	0	0.02	0.08	0.15	0.45	0.85
	Hci	7.6	0	0	0	0	0.15	0.21
	(BH)max	33.2	0	0.05	0.15	0.30	0.90	1.7
比較例 3	銅	0	0	0	0	0	0	0
	Br	11.8	0	0.01	0.10	0.14	0.40	0.75
	Hci	7.8	0	0	0	0	0.10	0.15
	(BH)max	32.0	0	0.03	0.20	0.29	0.80	1.5
比較例 4	銅	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.8	
	Br	12.2	0	0	0.07	0.15	0.30	0.60
	Hci	7.6	0	0	0	0	0.10	0.10
	(BH)max	34.1	0	0	0.15	0.30	0.60	1.20

表から明らかなように、本発明に従う実施例 1 の永久磁石では、温度 60℃、湿度 90% の雰囲気の中に 1000 時間置いても銅が発生しない。また、Br の初期値 11.1 kG、Hci の初期値 5.5 kOe、(BH)max の初期値 21.5 MGoe が 1000 時間後も維持されている。従つて、経時変化の極めて少ない永久磁石を提供することができる。

一方、チタンを含む化合物被膜を有さない他は実施例 1 と同一な方法で作られた比較例 1 の永久磁石は、1 時間経過すると 0.5 mg/cm<sup>2</sup> の銅が発生し、1000 時間後には 5.6 mg/cm<sup>2</sup> 発生する。両者の比較から明らかな如く、本発明によれば優れた防錆効果が得られる。また、比較例 1 では 1000 時間後には Br、Hci、(BH)max のいずれも劣化する。従つて、本発明の化合物被膜は銅の抑制のみならず、磁気特性の劣化も防止する。チタンを含む化合物被膜による効果は、別の実施例 2～11 においても得られる。

実施例 2～6 の相互の比較から明らかな如く、有機チタンを約 3 wt% 含有するエタノール溶液

表 (続き)

特性	初期値	経時変化						
		1 hr	6 hr	24 hr	200 hr	500 hr	1000 hr	
比較例 5	銅	0	0	0	0.1	0.2	0.4	
	Br	12.2	0	0.05	0.13	0.15	0.20	
	Hci	7.9	0	0	0	0.10	0.10	
	(BH)max	34.7	0	0	0.25	0.30	0.40	
比較例 6	銅	0	0.4	1.5	3.6	4.0	4.5	
	Br	12.2	0	0.05	0.10	0.40	0.70	
	Hci	7.8	0	0	0	0.10	0.10	
	(BH)max	34.2	0	0	0.20	0.80	1.4	
比較例 7	銅	0.2	1.9	3.0	4.2	0.8	5.1	
	Br	11.8	0	0.04	0.15	0.4	0.7	
	Hci	14.8	0	0	0	0.1	0.14	
	(BH)max	33.6	0	0.08	0.30	0.79	1.4	

に焼結体を浸漬した時に、最も良好な化合物被膜が得られる。有機チタンが 3 wt% よりも少なくなると、焼結体に対する有機チタンの付着量が少なくなり、保護能力が低下し、逆に実施例 6 のように有機チタンのみに焼結体を浸漬すると、均一かつ適量に付着させることが困難になる。しかし、有機チタンの付着量及び状態がどのように変化しても、この処理をしないものよりは保護効果がある。

実施例 4、7、8 では有機チタンの熱処理温度のみが 900℃、700℃、800℃と異なる。この実施例 4、7、8 の比較から明らかな如く、処理温度が高い程、保護特性の良いチタンを含む化合物被膜を得ることができる。チタンテトライソプロポキシドを使用する場合には、熱処理温度が 700℃未満になると、チタンを含む良質な化合物被膜の生成が困難になる。有機チタンの熱処理温度は、実施例 1 の工程 (7) の焼成温度 1120℃以下の 700℃～1120℃の範囲から選ぶことが望ましい。有機チタンの熱処理を 880℃～

940℃程度の温度で行うと、実施例1の工程(9)における熱処理と同等な作用効果を得ることができるので、実施例1において工程(9)を省いた実施例4の方法にしても差し支えない。これは、従来の一般的な製造方法における1060℃～1140℃程度の焼結工程とこの後の880℃～940℃程度の熱処理工程との間に本発明に従う有機チタン付着工程を単に挿入するという簡単な方法で本発明に従う永久磁石を得ることができることを意味する。従つて、本願の方法の特許請求の範囲における磁石とは、焼結体の熱処理後の磁石のみならず、熱処理前の焼結体も意味する。

実施例9から明らかな如く、有機チタンの種類を変えても、本発明の効果を得ることができる。また、実施例1～11の有機チタンの代りに、チタンテトラブトキシドモノマー  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  (和光純薬製)、ブチルチタネートダイマー  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{O}-\begin{matrix} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{Ti}-\text{O}- \\ | \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{matrix}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、トリエタノールアミンチタネート  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2$

$\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ 、チタニウムアセチルアセトネート  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[\text{OC}(\text{CH}_3):\text{CHCOCH}_3]_2$ 、チタニウムエチルアセトアセテート  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2[\text{OC}(\text{CH}_3):\text{CHCOOC}_2\text{H}_5]_2$  (後の4種類は三菱瓦斯化学製)を使用しても実施例1～11と同様な作用効果が得られることが確認されている。

実施例10、11から明らかな如く、 $\text{Nd}_{19.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_3$  磁石、 $\text{Nd}_{18}\text{Fe}_{87}\text{Co}_{10}\text{B}_5$  磁石にも本発明を適用することが可能である。即ち、種々のNd-Fe-B系磁石に適用可能である。実施例10、11に限ることなく、前述した、Nd-R-Fe-B磁石、Nd-Fe-M-B磁石、Nd-R-Fe-M-B磁石等の種々のNd-Fe-B系磁石に本発明を適用することができることが実験によつて確認されている。

実施例1及び4と比較例5との比較から明らかな如く、P.V.D.法でTi蒸着膜を形成した従来の磁石よりは、本発明に従うTiを含む化合物被膜を有する永久磁石が耐酸化特性が良い。これは、有機チタンを付着させた後に高温で熱処理するこ

とによつてTiを含む安定性の良い化合物が磁石表面に生成されているためである。比較例6では有機チタンを付着させるのみであるため、Tiを含む化合物が焼結体磁石の表面に生成されず、本発明で目的とする磁石にならない。

以上、本発明の実施例及び変形例を比較例と対比して説明したが、本発明は上述の実施例及び変形例に限定されるものでなく、変形可能なものである。例えば、有機チタンを浸漬によつて焼結体磁石に付着させずに、噴霧法、スクリーン印刷法、ロール転写法等によつて付着させても同一な作用効果が得られることが実験によつて確認されている。

また、有機チタンに焼結体磁石を浸漬した後の乾燥温度は、溶剤成分の蒸発可能な温度であればよいので、一般的には100℃～150℃程度の種々の温度にすることができる。

#### 〔発明の効果〕

上述から明らかな如く、本願の第1番目の発明によれば化学的に安定した化合物被膜を有するの

で、極めて酸化しにくく且つ磁気特性の経時劣化の少ない磁石を提供することができる。また、本願の第2番目の発明によれば、極めて酸化しにくく且つ磁気特性の経時劣化の少ない磁石を容易に得ることができる。また、焼結体を得るための焼成温度も種々変えることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例に係わる磁石を示す断面図である。

(1) - 焼結体、(2) - 化合物被膜。

代理人 高野 則 次

手続補正書(自発)

昭和62年4月30日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第311432号

2. 発明の名称 永久磁石及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 東京都台東区上野1丁目2番12号  
氏名(名称) 太陽誘電株式会社  
代表者 川山 賢

4. 代理人

住所 〒160 東京都新宿区百人町2の5の8 村松ビル  
電話 (03) 362-0032  
氏名 (7215) 弁理士 高野 則次

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容



(1) 明細書第22頁第10行及び

同 頁第12行の

「4」を「2」にそれぞれ補正する。

(2) 明細書第23頁第4行の「4」を「2」に補

正する。

(3) 明細書第26頁第5行～同頁第6行の「また、

焼結体 ..... できる。」を抹消する。